

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-185158
(P2001-185158A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

H 0 1 M 4/86
8/10H 0 1 M 4/86
8/10

H

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2001-3379 (P2001-3379)
(62) 分割の表示 特願平9-514435の分割
(22) 出願日 平成8年10月4日 (1996.10.4)(31) 優先権主張番号 08/540, 105
(32) 優先日 平成7年10月6日 (1995.10.6)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 08/554, 066
(32) 優先日 平成7年11月6日 (1995.11.6)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(31) 優先権主張番号 60/013, 050
(32) 優先日 平成8年3月8日 (1996.3.8)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)(71) 出願人 590000020
ザ ダウ ケミカル カンパニー
THE DOW CHEMICAL CO
MPANY
アメリカ合衆国ミシガン州48674ミドラン
ド・ダウセンター2030
(72) 発明者 ロバート ディ ムセル
アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミド
ランド ハスキンドライブ 3800
(74) 代理人 100071755
弁理士 斉藤 武彦

最終頁に続く

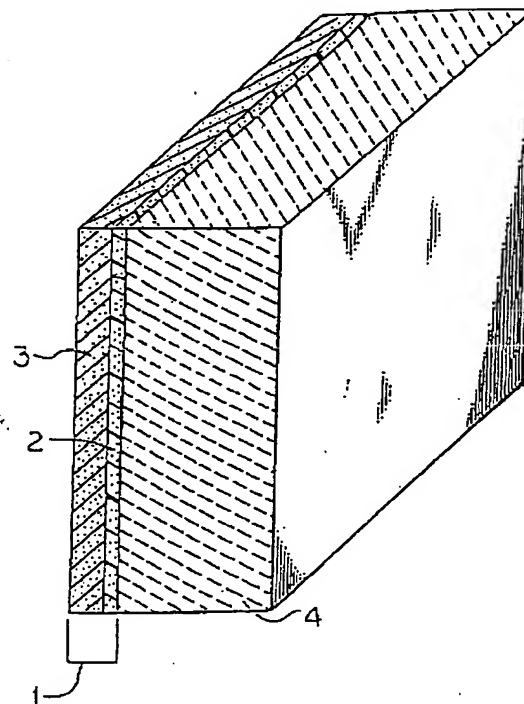
(54) 【発明の名称】 燃料電池の膜電極アセンブリ

(57) 【要約】

【課題】 電気化学的燃料電池の膜電極アセンブリを提供する。

【解決手段】 イオン交換膜、及び該膜の同じ側に位置する少なくとも2の活性層をもち、該活性層が触媒的に活性な粒子及びイオノマーからなり、これら層中のイオノマーの平均当量重量が少なくとも50異なり、且つ該膜に最も近い位置にある活性層が平均当量重量の低い方のイオノマーを含有するからなる燃料電池の膜電極アセンブリを提供する。

【効果】 該電池は減少されたガス流れ速度で比較的高い電流密度及び比較的高い電圧下で操作し得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換膜、及び該膜の同じ側に位置する少なくとも2の活性層をもつ膜電極アセンブリであって、該活性層が触媒的に活性な粒子及びイオノマーからなり、これら層中のイオノマーの平均当量重量が少なくとも50異なり、且つ該膜に最も近い位置にある活性層が平均当量重量の低い方のイオノマーを含有することを特徴とする膜電極アセンブリ。

【請求項2】 イオン交換膜、及び該膜の一方の側に位置する少なくとも1の活性層をもつ膜電極アセンブリであって、該活性層が (a) 触媒的に活性な粒子及び (b) 650～950の範囲の当量重量をもち且つ100℃より低い温度において水に実質上不溶であるイオノマーからなることを特徴とする膜電極アセンブリ。

【請求項3】 活性層が触媒的に活性な粒子とイオノマーの混合物の少なくとも99重量%からなる請求項1又は2記載の膜電極アセンブリ。

【請求項4】 活性層が少なくとも1μmの厚さをもつ請求項1又は2記載の膜電極アセンブリ。

【請求項5】 活性層が少なくとも10μmの厚さをもつ請求項1又は2記載の膜電極アセンブリ。

【請求項6】 活性層が少なくとも30%の多孔度をもつ請求項1又は2記載の膜電極アセンブリ。

【請求項7】 活性層が0.01μm～10μmの範囲の平均細孔サイズをもつ請求項1又は2記載の膜電極アセンブリ。

【請求項8】 触媒的に活性な粒子が、膜の正極（カソード）側に0.05mg/cm²～0.45mg/cm²の範囲の負荷量をそして膜の負極（アノード）側に0.01mg/cm²～0.15mg/cm²の範囲の負荷量を付与するに足る量で存在する請求項1又は2記載の膜電極アセンブリ。

【請求項9】 (a) 触媒的に活性な粒子、(b) 有機化合物、及び(c) 650～950の範囲の当量重量をもち且つ100℃より低い温度で水に実質上不溶であるイオノマーからなることを特徴とする組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電気化学的燃料電池に関し、特に燃料電池膜電極アセンブリ及びそれに隣接する流れフィールド構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 電気化学的燃料電池は、燃料の酸化を通じて電流を生ずる。1つの型の燃料電池は電流の方向に応じ、負極側（アノード）と正極側（カソード）をもつ膜を有する膜電極アセンブリ（「MEA」）を用いるものである。この膜自身が電解質としての役割をもつ。電気化学反応の好ましい触媒が膜に塗布されるか又は膜形成用のポリマー状組成物中に加えられる。又は触媒を炭素繊維紙に塗布し次いで膜に積層して膜電極アセンブリ

りを形成してもよい。

【0003】 表面に一連のチャンネルを与えるように機械加工したグラファイトから典型的になる流れフィールドがMEAの両側に配されている。これらはたとえば米国特許第5,300,370号明細書及び5,230,966号明細書に記載されている。チャンネルは燃料を負極側に、及びオキシダントを正極側に、そして反応生成物を主として正極側から、それぞれ運び、そして典型的には炭素繊維紙等の多孔質炭素材料の薄層で膜電極アセンブリと分離されている。

【0004】

【発明の実施の態様】 第1の観点で本発明は膜電極アセンブリ及びそれに隣接する流れフィールドをもつ電気化学的燃料電池であって、該流れフィールドが少なくとも50%の多孔度及び少なくとも35ミクロンの平均細孔サイズをもつ電導性多孔質材料を有することを特徴とする電気化学的燃料電池に関する。

【0005】 本発明の第1の観点の燃料電池がより低いガス流れ速度において相対的に高い電流密度及び相対的に高い電圧にて操作できることを見出した。

【0006】 典型的には、燃料電池では、膜及び触媒的に活性な金属粒子をもつポリマーの層（「活性層」）を十分にイオン伝導性になるように水和しなければならない。燃料電池の作動中、活性層の正極側で水がつくられ、隣接する流れフィールド内で凝縮する。水はまた反応剤ガス的一方又は両方のもつ温度に依存しても存在しうる。しかし多すぎる水が凝縮したりまたは活性層に隣接して又は活性層内に蓄積すると、液体水を通るガスの拡散が水蒸気を通るガスの拡散より相対的に遅いため、燃料電池の効率が低下する。

【0007】 本発明の第1の観点の燃料電池における流れフィールドの多孔度及び細孔サイズの特徴が質量移動能を向上させて高い電流密度においてより高い電圧をもたらすものと思われる。いかなる理論にも拘束されるつもりはないが、相対的に高い多孔度と大きな細孔の組合せが液体水の存在下の効果的なガスの移動を保つものと思われる。

【0008】 供給ガス流は流れフィールドの平面内にあり、実質上活性層と平行であるので、液体が活性層からそしてガス流によって流れフィールドから掃き出され、それにより反応剤ガスを触媒的に活性な粒子に効果的に移動させるための細孔の開孔が維持される。しかし、流れフィールドが相対的に厚い（たとえば30psiにおいて2に等しい空気供給量論量で20ミル以上）と、ガス速度が細孔を水を一掃するよう保持するに不適切なものとなる。このような場合には流れフィールドの湿潤度が増加すると環状流と称するタイプの流れ状態が促進して液体が多孔構造の固体表面上に拡散して大きな細孔中心の開孔が残って有効なガス移動をするものと思われる。

【0009】第2の観点によれば、本発明は固体ポリマー電解質及び膜の同じ側に位置する少なくとも2の活性層をもつ膜電極アセンブリであって、該活性層が触媒的に活性な粒子及びイオノマーからなり、これらの層中のイオノマーの平均当量重量が少なくとも50異なり、且つ該膜に最も近い位置にある活性層（以下、「第1」活性層とする）が低い方の平均当量重量のイオノマーを含有する。「第2」活性層（該膜に面する側と反対側にある第1活性層の側に位置する層）は第1活性層と隣接し且つ接触して位置し得るか、又は1つ以上の追加の活性層が第1及び第2活性層の間に位置し得る。

【0010】第3の観点によれば、本発明は固体ポリマー電解質及び膜の一方の側に位置する少なくとも1の活性層をもつ膜電極アセンブリであって、該活性層が（a）触媒的に活性な粒子及び（b）650～950の範囲の当量重量をもち且つ100℃より低い温度で水に実質上不活性である膜電極アセンブリである。本発明の第2及び第3の観点の膜電極アセンブリ（「MEA s」）は燃料電池に使用されるとき、所定の電流密度及びガス流れ速度で比較的高い電圧を提供することが明らかにされている。

【0011】イオノマーの当量重量は活性層の水含量に影響を与えるものと信じられている。いずれの特定の理論とも結びつける意図はないが、より低い当量重量イオノマーが低電流密度で高い水含量を維持するものと信じられる。この高い水含量はプロトン導電率及び触媒的に活性な粒子の到達能力を改善し、それによって電圧を増加する。しかし、水含量のこの増加は高電流密度での性能（電圧）を低くすることができる。高い且つ低電流密度の両者での性能は各層中の異なる当量重量イオノマーの複数層の活性層を使用することによって最適にし得ることが発見されている。いかなる特定の理論とも結びつける意図はないけれども、この改善された性能又は効率には複数層の間の親水性の相違から生ずるものと信じられている。膜に隣接する低い当量重量イオノマーは低電流密度でよりすぐれた性能のために高い水含量をもつMEA内にある領域を提供する。一方より少ない親水性高当量重量イオノマーは高い電流密度で膜からの水の移動を助ける。本発明の第3の観点では、比較的低い当量重量イオノマーの使用は低電流密度でより優れた性能を与える。

【0012】第4の観点では、本発明は膜電極アセンブリ及び異なる平均細孔サイズの少なくとも2部分をもつ該アセンブリに隣接する1層の電導性多孔質材料をもつ電気化学的燃料電池であって、膜電極アセンブリに隣接する層の第1の部分が該層の反対側に隣接する層の第2の部分より大きくない多孔度をもち、この第2の部分は少なくとも82パーセントの多孔度をもち、そして第2の部分は少なくとも10ミクロンであり、そして第1の部分の平均細孔サイズよりも少なくとも10倍大きい平均

細孔サイズをもつ。

【0013】本発明の第5の観点では、本発明は膜電極アセンブリ及びそれに隣接し且つ異なる平均細孔サイズの少なくとも2部分をもつ電導性多孔質材料の不織多孔質層をもつ電気化学的燃料電池であって、該膜電極アセンブリに隣接する該層の第1の部分が該層の反対側に隣接する層の第2の部分より大きくない多孔度をもち、該第2の部分が少なくとも50%の多孔度をもち、そして該第2の部分が少なくとも35ミクロンの平均細孔サイズをもち且つ該第1の部分の平均細孔サイズより少なくとも10倍大きい平均細孔サイズをもつ。

【0014】第6の観点では、本発明は（a）伝導性組成物を少なくとも82%の多孔度をもつ多孔質伝導性材料のシートに、該多孔質伝導性の材料の一方の側に該伝導性組成物の多孔質固体層を形成するに足る条件下に塗布して複合体をつくり、そして（b）該複合体の伝導性組成物を塗布した側が膜電極アセンブリと面するように該複合体を膜電極アセンブリに、隣接して配することを特徴とする電気化学的燃料電池の製造方法である。

【0015】本発明の第4及び第5の観点の燃料電池及び本発明の第6の観点の方法により製造される電池は比較的高い電圧で高電流密度で操作することができ、比較的高出力密度をもつことができ、そして比較的低ガス圧下で操作されるときでさえも高出力密度を提供することができる。

【0016】第7の観点によれば、本発明は（a）触媒的に活性な粒子、（b）少なくとも18のpKa及び0.66以下の塩基度パラメータ、 β 、をもつ有機化合物、及び（c）重合体状バインダーからなる組成物である。

【0017】第8の観点では、本発明は（i）第1の観点に記載の組成物層を固体ポリマー電解質、炭素繊維紙又は剥離基材に塗布し、（ii）成分（b）の少なくとも95%が蒸発するに足る条件下に該組成物を加熱し、そして（iii）もし該組成物が固体ポリマー電解質に直接塗布されなかった場合には該組成物を固体ポリマー電解質と接触状態に配して膜／電解質アセンブリをつくる工程からなることを特徴とする膜／電解質アセンブリの製造方法である。

【0018】本発明の第7及び第8の観点の組成物及び方法は、固体ポリマー電解質をもつ膜電極アセンブリ（MEA）を製造するために使用されるとき、燃料電池中の所定の電流密度及びガス流れ速度で比較的高電圧を与えるMEAを提供することを明らかにしている。特定の理論と結びつけられることを意図するものではないが、改善された性能は加熱時に容易に揮発し得る有機化合物の性能から生ずると信じられ、それはイオン、水素、又は共有結合、又は有機化合物と、重合体バインダー、特にバインダーがイオン形であるとき、との間に形成される部分結合の低発生率から生ずると信じられている。

る。バインダーと結合する有機化合物の傾向を測定することは困難であるけれども、上記概要に記載された有機化合物の特性はイオノマー又は極性ポリマーと結合する最小の又は存在しない傾向をもつ化合物を示すものと信じられる測定可能な特性である。この pK_a 及び塩基度パラメータは化合物の酸性度及び塩基度を各々反映している。

【0019】有機化合物がインクから除去され得る容易さは得られる活性層の細孔特性に大いに影響すると信じられている。有機化合物の容易な除去は層中に「発泡」作用を促進するものと信じられる。細孔特性は層を介しての水の移動に影響し、それが組み入れられるMEAの性能に影響する。さらに、もし本発明の第7の観点の組成物（以下「触媒インク」とする）が膜に直接に適用されるならば、有機化合物は膜中のイオノマーとほとんど結合しないので、組成物は該膜を過剰に膨張させないであろう。さらに、本発明の組成物は触媒インクが有機化合物を揮発するために加熱されるときにほとんど分解せずにバインダーとしてのイオノマーの Na^+ 又は H^+ 形の使用を可能にする、そして優れた長期の活性層を与える。

【0020】本発明のこれらの及び他の有用性は下記の記載から明らかになるであろう。図1及び図8について説明する。本明細書で使用する用語「膜電極アセンブリ」1はその構造又は製造方法に関係なく燃料電池アセンブリ中の固体ポリマー電解質（又は本明細書では「膜」とする）及び触媒的に活性な粒子の組合せを意味する。該粒子を含有する膜物質の層は、該粒子がポリマー2の不連続の層に組み合わされそして膜3の表面に適用されるか又は積層化されるかどうか、又は膜それ自体に組み合わされるかどうかに関係なく、「活性層」として表わされる。図1について説明する。流れフィールドは4電導性多孔質材料に結合されたガス流入口及び出口をもつ該材料の層である。流れフィールドは多孔質炭素材料からなる。本発明の第1の観点の燃料電池は好ましくはその全活性表面に渡って形成される、彫刻され、碎かれ又は成形された流れチャンネルをもつ浸透性流れフィールド成分を含有する。これらのチャンネルは米国特許第5,108,849号明細書に記載の図1及び図4に図解されている如く、活性層を保護する多孔質炭素「バックギング層」を介して活性層に直接ガスを放出する。しかしながら、燃料電池の保護物質として使用され及び電池を複数の電池構造に分けるために使用される流れフィールド、双極プレート、及び／又はエンドプレートは本発明の第1の観点の燃料電池にある流れフィールドに反応ガスの流れを増加させるためにその中に1以上のダクトを含有する。そのようなダクトの例は図2に説明されている。

【0021】本発明の第1の観点の流れフィールドとして使用される適当な多孔質材料の例はカーボン紙、グラ

ファイト紙、カーボンフェルト、又は少なくとも20重量%の炭素を含む他の炭素基材組成物を包含する。流れフィールドはチャンネルカットをその中に互いに入り込ませて反応ガス中に導入される圧力降下を低下させることができる。所望のときには、多孔質炭素材料はパーフルオロシラン又はフッ素組成物で処理してその疎水性を増加させることができ、又は酸化、スルホン化又は親水性物質で被覆してその親水性を増加させることができる。もし流れフィールドが少なくとも20ミルの厚さをもつならば、それは比較的高い湿潤性をもつことが好ましい。流れフィールドの湿潤性は次の方法で実験的に決定し得る。すなわち、流れフィールドの3インチ平方のサンプルを3/16インチの深さの水を含有するパン中に垂直に維持する。10秒間に吸収される水の量を重量によって測定する。20ミルより大きい厚さの流れフィールドは多孔質材料のグラムあたり少なくとも0.5gの水、より好ましくは多孔質材料のグラムあたり少なくとも1gの水を吸収する。

【0022】本発明の第1の観点の流れフィールド層の伝導性は好ましくは少なくとも0.01ジーメンズ/センチ(S/cm)であり、より好ましくは少なくとも0.1S/cmであり、そして最も好ましくは少なくとも0.2S/cmである。流れフィールドの好ましい厚さは流れフィールドの全域での最適の圧力降下に依存するが、好ましくは少なくとも1ミル、より好ましくは少なくとも5ミルそして最も好ましくは少なくとも10ミル、しかし好ましくは250ミル以下、より好ましくは100ミル以下そして最も好ましくは50ミル以下である。流れフィールドの多孔度は好ましくは少なくとも75%、より好ましくは少なくとも80%である。流れフィールドの平均細孔サイズは好ましくは少なくとも45ミクロン、より好ましくは少なくとも50ミクロンであるが、250ミクロン以下が好ましい。本明細書で 사용되는「平均細孔サイズ」は物質の開孔容量の半分が平均細孔サイズより直径がより大きい細孔に含まれ、そして半分が平均細孔サイズに等しいか又はより小さい細孔に含有されることを意味する。平均細孔サイズは水銀ポロジメトリー等の任意の通常の方法によって測定し得る。層の平均細孔サイズ分布を測定するために使用する装置はシリカ/アルミナ口径測定基準(Micromeritics, Norcrossから入手)を使用して口径測定し得る。

【0023】本明細書に記載されている全てのMEAは別段の指示がないかぎり、任意の適当な方法で製造し得る。1つの方法では、触媒「インク」の層を最初に固体ポリマー電解質、カーボンファイバー紙、又ははく離(リリース)基材に適用する。触媒インクは典型的には触媒的に活性な粒子(カーボン上に支持されたプラチナ等)、バインダー、溶媒、又は分散助剤、及び任意の可塑剤からなる。好ましくは、該インクは触媒的に活性な

粒子、及びスルホン酸及び（酸基を基準にして）650～1400の範囲の当量重量をもつポリテトラフルオロエチレンポリマー等のイオノマーとして作用する少なくとも1の化合物からなる。また該インクは好ましくは触媒／イオノマー混合物の薄い均一な層を固体ポリマー電解質、カーボンファイバー紙、又ははく離サブストレーに適用することを可能にする有機溶媒又は分散剤を含有する。

【0024】本発明の第2の観点のMEAを製造するために、触媒「インク」の層を固体ポリマー電解質に最初に適用し、次いで第2及び第3のインクの層を第1の活性層の反対に位置するMEAの部分に又ははく離基材に適用するか、又は第1の活性層の頂部上に適用する。本明細書で用いる用語「活性層」はイオノマー及び触媒的に活性な粒子の混合物からなる層を意味する。

【0025】本発明の第1の観点の燃料電池のMEAは任意の適当な方法で製造することができるが、例えば米国特許第5,211,984号明細書に記載されている如く、触媒インク（触媒的に活性な粒子の懸濁液又は分散液）を直接に固体ポリマー電解質に適用することによって好ましくは製造し得る。インクは触媒的に活性な粒子の所望の負荷（ローディング）を与えるために十分な1回以上の適用回数で膜に適用される。好ましくは、触媒的に活性な粒子の層は、燃料電池の流れフィールドに隣接して配置されるような方法で適用される最も高い当量重量バインダーを用いて異なるインクの層を形成するために別々の工程で少なくとも2のインクを適用することによって製造される。このような場合、膜電極アセンブリは少なくとも固体ポリマー膜の1片の側に触媒インクの少なくとも2の層をもつ固体ポリマー膜からなり、触媒インクの少なくとも2の層は当量重量が50以上異なる側鎖（ペンダント）スルホン酸基をもつポリテトラフルオロエチレンポリマーを含み、そして最も高い当量重量をもつ層は流れフィールドに隣接する位置にある。一度製造されると、MEAは燃料電池アセンブリの流れフィールドに最も近い位置にある。

【0026】本明細書に記載する燃料電池はマルチ電池アセンブリ又は直列的に配置される複数の燃料電池からなる「積み重ね（ストック）」に組み込まれ得る。繰返し単位の例は図2に図解されている。図2は負極（アノード）流れフィールド5、MEA6、正極（カソード）流れフィールド7及び双極セパレータプレート8を示す。双極セパレータプレートは流れフィールドへ及び流れフィールドから反応剤及び反応生成物を移動するダクト9及び10をもつ。この構造では、MEAは反応ガスが外側へ逃げることを防止するために境界地域（図中の黒い領域）に不活性物質を浸透させる2つの細孔流れフィールドの間に配位される。全ての構成要素の境界地域の孔は、これらが一緒に積み重ねられ且つ圧力下に置かれるときに一緒にガスマニホールドを形成する。双極プ

レートセパレータを製造するために使用される材料は多種の堅い又は堅くない物質から選ばれ得る。該プレートはその表面に成形又は浮彫細工されたガス放出ダクトをもつ。これらのダクトは反応ガスを多孔質流れフィールドに放出し、そして反応生成物を該流れフィールドから除去する。別の態様では、ガス及び生成物はマニホールドに結合された多孔質流れフィールド中のダクト又は開孔空間を介して導入され又は除去され得る。双極セパレータプレートはその内に冷却流体を循環するための内部構造をまたもっている。

【0027】もし第2の活性層が製造されるインクが第1の活性層の頂部に適用されるならば、第1の活性層はインクの多量の混合を防止するために第2のインクの適用前に好ましくは十分に乾燥される。しかしながら、互いに接触するこれらの部分でのインクの混合のわずかな程度は、それが活性層間の電気及びイオン電導度を促進するので望ましいかも知れない。インクが適用された後、これらの活性層はインク中に存在する任意の有機溶媒又は分散剤の少なくとも95%を揮発させるために十分な条件下で加熱することが好ましい。

【0028】本明細書で使用される用語「固体ポリマー電解質」は燃料電池又は電解質電池の操作条件下で少なくとも 1×10^{-3} ジーメンス/センチ（S/cm）の伝導度をもつ固体ポリマー又はそのよう伝導度をもつ多孔層を生ずる酸又は塩基と反応し得る固体ポリマーからなる多孔層を意味する。好ましくは固体ポリマー電解質はスルホン化フルオロポリマーのフィルム、又は異なる当量重量をもつスルホン化フルオロポリマーのフィルムの層状複合物からなる。

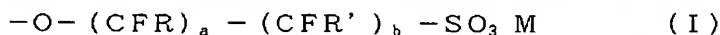
【0029】触媒インクの固体ポリマー電解質への適用後、インクは、活性層が触媒的に活性な粒子及びイオノマーの混合物の少なくとも99重量%、より好ましくは少なくとも99.9重量%を含むように有機溶媒又は分散助剤を十分に除去する条件下で好ましくは加熱される。インクは、少なくとも $1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは少なくとも $5 \mu\text{m}$ 、そして最も好ましくは少なくとも $10 \mu\text{m}$ であるが、好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下の厚をもつ混合物の層を提供するために十分な量で適用される。層の多孔度は好ましくは少なくとも30%、より好ましくは少なくとも50%であるが好ましくは90%以下である。層の平均細孔サイズは好ましくは少なくとも $0.01 \mu\text{m}$ 、より好ましくは少なくとも $0.03 \mu\text{m}$ であるが、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、そして最も好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ である。前記説明の如く、厚さ、多孔度及び細孔サイズ特性は層中に含有されるイオノマーがこれらの乾燥及びプロトン化形態下にあるときに行われた測定を指す。

【0030】その後、本発明の第2及び第3の観点のMEAの構成要素は、固体ポリマー電解質と接触して活性層の一つを配置し、そして次いでそれが第1活性層

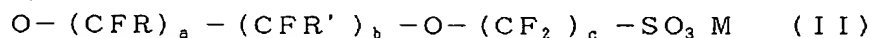
と多孔質炭素材料との間にあるように第2及び第3の活性層を配置することによって組み立てられ、それにより膜/電極アセンブリを形成する。

【0031】本明細書で使用される用語「触媒的に活性な粒子」は燃料電池の圧力及び温度条件下で酸素の電子還元(エレクトロレダクション)又は水素又はメタノールの電子酸化(エレクトロオキシデーション)用の触媒である金属又は化合物の粒子を意味する。有用なそのような粒子の例はプラチナ、ルテニウム、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、これらの電導性及び還元酸化物、及びこれらの物質の合金、各々の組合せ又は他の遷移金属との組合せのいずれかを包含する。所望により粒子はカーボンブラック等の適当な物質上に支持され得る。好ましくは炭素上に支持されたプラチナ粒子であり、好ましくはプラチナの10重量%〜30重量%を含有する。触媒的に活性な粒子(支持されていない基準で)のサイズは好ましくは少なくとも10Å、より好ましくは少なくとも20Åであるが、好ましくは500Å以下、より好ましくは200Å以下である。より大きなサイズの粒子が使用でき、又はより小さな粒子の集合によって電池操作を通して形成され得る。しかしながら、そのような粒子の使用は電池性能を減少させる。

【0032】触媒的に活性な粒子は、これらが使用される電気化学装置の操作条件下で最適な触媒効果を与えるに十分な量で好ましくは使用される。好ましくは、これらは膜の正極上に少なくとも0.05mg/cm²、より好ましくは少なくとも0.1mg/cm²そして最も好ましくは少なくとも0.15mg/cm²であるが、好ましくは0.45mg/cm²以下、より好ましくは0.35mg/cm²以下そして最も好ましくは0.25mg/cm²以下の負荷レベルを提供するために十分な量で使用される。膜の負極上の負荷レベルは好ましくは少なくとも0.01mg/cm²であるが、0.15mg/cm²以下である。しかしながら、イオノマーの量と相対的に、該粒子は触媒粒子の重量を基準にして少なくとも2:1、しかし好ましくは5:1以下の粒子:イオノマーの重量を提供するために十分なそれらの支持体を包含する。しかし5:1以下でインク中に好ましく



【0037】ここで、a及びbは独立に0又は1〜3の整数であり、a+bは少なくとも1であり、R'は独立にハロゲン、パーフルオロアルキル及びフルオロクロロアルキルから選ばれ、そしてMは独立して水素又はアルカリ金属から選ばれる。



【0039】ここで、a及びbは独立して0又は1〜3の整数であり、cは1〜3の整数であり、a+bは少なくとも1であり、R及びR'は独立してパーフルオロアルキル、ハロゲン及びフルオロクロロアルキルから選ばれ、そしてMはハロゲン又はアルカリ金属から選ばれ

は存在する。

【0033】触媒インク(本発明の第7の観点のインクは除く)の製造に使用する適当な有機化合物の例はグリセリン、C₁₋₆アルコール、及びエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチルカーボネート、エチレンカルバメート、プロピレンカルバメート、ブチレンカルバメート、アセトン、アセトニトリル、ジフルオロベンゼン及びスルホラン等の極性溶媒を包含するが、プロピレンカーボネートが最も好ましい。有機化合物は組成物の重量を基準にして、少なくとも10%、より好ましくは少なくとも20%そして最も好ましくは少なくとも30%であるが、好ましくは90%以下の量で好ましくは存在する。インク中のそれらの溶媒は主に溶媒又は分散助剤として作用される。

【0034】本明細書に記載される触媒インクの製造に使用する適当なイオノマーは(燃料電池又は電解質電池の操作条件下で)少なくとも1×10⁻³S/cm、より好ましくは少なくとも10⁻¹S/cmのイオン伝導度をもつ任意のポリマー又はオリゴマー、又は酸又は塩基と反応してイオン伝導度をもつオリゴマー又はポリマーを生ずる任意のポリマー又はオリゴマーを包含する。

【0035】適当なイオノマーの例はプロトン又は塩の形態でスルホン酸基等のペンダントイオン交換基を持つフルオロポリマーを包含する。その例はフルオロポリマーバックボーン及びそれに結合する1〜5炭素原子ペンダントイオン交換基をもつスルホン酸フルオロポリマーを包含する。そしてスルホン基の末端化が本発明での使用に適當である。そのようなスルホン酸イオン交換基フルオロポリマーの例は、例えば、米国特許第4,578,512;4,554,112;4,515,989;4,478,695;4,470,889;4,462,877;4,417,969;4,358,545;4,358,412;4,337,211;4,337,137;及び4,330,654号明細書に記載されている。

【0036】好ましくはイオノマーは実質的にフッ素化されたポリマーバックボーンをもちそして下記の式をもつ繰返しペンデント基をもつ。

【0038】薄い及び厚い複合膜層の両者を形成するために有用な他のイオノマーは実質的にフッ素化されたポリマーバックボーン及び下記の式をもつ繰返しペンデント基によって特徴づけられる。

【0040】上記の式をもつイオノマーは米国特許第4,478,695;4,417,969;4,358,545;4,940,525;3,282,875号明細書に記載されている。イオノマーは組成物の重量

を基準にして少なくとも0.5%しかし好ましくは5%以下の量で存在する。イオノマーは相当するオリゴマー又はポリマーのプロトン又は塩の形態等の任意のイオン形態で使用し得る。塩の形態の例は第4級アンモニウム、ナトリウム、リチウム及びカリウムを包含する。

【0041】本発明の第2の観点では、インクを製造するために使用されるイオノマーは1分子につきペンダントイオン基の数を基準にして少なくとも600、より好ましくは少なくとも700、そして好ましくは1200以下、より好ましくは950以下の当量重量をもつ。しかし、イオノマーはまた100℃以下の温度で実質的に水に不溶性でなければならない。従って、ある種のフルオロポリマーのための最小の当量重量はより高くなり得る。本明細書で使用する用語「実質的に水に不溶」はイオン形態の純粋なイオノマーが任意の濃度で蒸留水に少なくとも75%不溶であることを意味する。MEAを製造するために用いられる少なくとも2つのインク中のイオノマーの当量重量間の相違は好ましくは少なくとも50、より好ましくは少なくとも100、そして最も好ましくは少なくとも300であり、しかし好ましくは800以下、より好ましくは600以下そして最も好ましくは400以下である。本発明の第2及び第3の観点では、インクを製造するために使用するイオノマーは少なくとも650、より好ましくは少なくとも700そして最も好ましくは少なくとも770であるが、好ましくは950以下、より好ましくは900以下そして最も好ましくは840以下の当量重量をもつ。イオノマーの当量重量は米国特許第4,940,525号明細書に記載されている如く、塩基による滴定等の任意の適当な技術によって決定し得る。

【0042】本発明の第2の観点の膜電極アセンブリを図解する図6について説明する。膜の各側に配置される2つの活性層をもつ膜11が示される。膜に最も近い活性層12、13はそれに隣接して配置される活性層14、15よりもより低い平均当量重量をもつイオノマーを含有する。

【0043】本発明の第4及び第5の観点の膜電極アセンブリを図解する図8では、多孔質層16は異なる平均細孔サイズの少なくとも2つの部分をもつ電導性多孔質物質の層であり、そして活性層及び流れフィールドの間に配置される。流れフィールド17は機械加工されたグラファイトプレートからなることができ、または例えば米国特許第5,252,410号明細書に記載されている如く、多孔質炭素材料のより厚い層から主に構成され得る。しかし、多孔質層16はチタン等の活性層に典型的に存在するどのような触媒も含有しない。

【0044】本発明の第4及び第5の観点の燃料電池は膜電極アセンブリに隣接しそして異なる平均細孔サイズの少なくとも2つの部分をもつ電導性多孔質物質（以下「中間体層」とする）の層を含有する。膜電極アセン

ブリに隣接する層18の部分（以下「小さい細孔領域」とする）は層19の反対側に隣接する層の部分（以下「大きい細孔領域」とする）よりも少なくとも10倍小さい平均細孔サイズをもつ。中間体層の製造の使用に適する組成物は前述の多孔度及び細孔サイズ特性をもつ固体層に加工され得、そして燃料電池の操作条件下で十分な次元、加水分解及び酸化安定性をもつ任意の有機又は無機組成物である。非対称細孔サイズ特性をもつ中間体層を製造する1つの方法は異なる平均細孔サイズをもつ2つ以上の物質からそのような層を製造することである。そのような方法の例は大きい細孔領域に適切な平均細孔サイズをもつ物質（以下「大きい細孔物質」とする）を最初に得るか又は作り、次いで該物質の部分の多孔度を減少させ最も小さい所望の細孔サイズを得るために十分である組成物を、該物質の1つの側に浸透及び／又は被覆させ、そして／又は所望の小さい細孔特性をもつ物質の外側に該組成物の不連続層を形成する。

【0045】典型的には、金属触媒を含有するポリマーの膜及び層（「活性層」）は十分にイオン伝導性になるように水和されなければならない。燃料電池の操作を通して、水は活性層の正極側で作られ、隣接する流れフィールド内で凝縮する。水はまた反応成分の一方又は両者のもつ湿度に基づき存在し得る。しかしながら、もし加刺の水が活性層に隣接して又は活性層内で凝縮又は蓄積するならば、燃料電池の効率は、ガスの液体水を通っての拡散が水蒸気を通るガスの拡散に比べて遅いため減少される。

【0046】いかなる理論とも結びつける意図はないが、該層の小さい細孔領域は活性層内で発生する又は反応成分ガスの加湿に基づいて存在する水が活性層及び流れフィールド間を通過することを可能にする半浸透性層又は膜として作用するので、活性層内で又は最も近い部位での加刺の液体水の蓄積は減少する。そして該領域は活性層上の水の凝縮を減少又は防止し、そして流れフィールド又は中間体層の大きい細孔領域に存在する液体水を減少又は防止する。好ましくは、小さい細孔の領域の湿潤度（細孔サイズ及び水-固体接触角度によって決定される）が、細孔の十分に大きな部分のばあい、燃料電池の圧力及び温度の一般条件下でこれらの細孔中に液体水を押しつけるために要求される変位圧力が流れフィールド成分内の水圧より大きいことである。

【0047】大きい細孔物質を作る又は浸透させるために使用し得る適当な有機組成物の例はポリテトラフルオロエチレン等の熱可塑性又は熱硬化性重合及び低重合物質を包含し、そしてスルホン酸基（DuPont社から入手し得るNafion™）、ポリ（アルキレンオキシド）、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ベンゾシクロブタン、パーフルオロシクロブタン、ポリビニルアルコール、及びポリスチレンをもつ上記重合体、エポキシ樹脂、パーフルオロアルキル／アクリル酸共重合体、ポ

リアニン、ポリピロール、並びにこれらの混合物を包含する。好ましくは、組成物はポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキル／アクリル酸共重合体、又はパーフルオロシクロブタン、そして最も好ましくはパーフルオロシクロブタンである。使用し得る無機組成物の例はクレー、シリケート及びチタン基材組成物である。

【0048】中間体層の小さい細孔領域を製造するために使用する組成物は好ましくはポリマー、炭素粒子及び適当な担体である。該担体は典型的には、ポリマー及び炭素粒子の大部分が担体が適用される物質の側面上に集まり又は該側面をふさぐので、全体に大きな細孔物質を浸透させ（組成物含有される粒子の細孔度及びサイズに依存する）、それによって組成物が適用される物質の側面上に小さな細孔領域を形成するであろう。

【0049】従って、異なる平均細孔サイズをもつ中間体層の領域又は部分は、必要な細孔特性をもつ（層に垂直方向で層の表面から測定される）小さい細孔領域の少なくとも最高の1ミクロンの深さ及び大きな細孔領域の少なくとも最高の50ミクロンの深さに関する限りは、必ずしも不連続層ではない。

【0050】中間層はまた小さい細孔領域の製造に使用した組成物を膜電極アセンブリに適用し、次いでそれに隣接する大きな細孔物質の層に配位又は積層することによって製造し得る。別法として、小さい領域の製造で使用した組成物のフィルムは通常のフィルム製造技術を用いて別々に製造し、次いで膜電極アセンブリ及び大きい細孔物質の間に配置又は積層される。もし組成物をMEAに適用すれば、任意の適当なコーティング技術、例えば塗装又はシルクスクリーニングを使用することによって適用し得る。

【0051】中間体層の小さい細孔領域は少なくとも活性層と同程度に疎水性であることが好ましい。小さい細孔領域を製造するために使用される組成物は好ましくは適用後に固化する液体基材組成物である。もし適用される該組成物が溶媒基材であるならば、十分な溶媒が燃料電池を組み立てる前に物質の固層を形成する。そのような溶媒は室内条件又は高温度のいずれかで除去し得る。もし適切であるならば、組成物を加熱して架橋、分子量増進、又はラテックス粒子の集合等によってその安定性及び均一性を増加させ得る。

【0052】もし小さい細孔領域を製造するために使用される組成物が直接に膜電極アセンブリに適用されるべきであるならば、それに含有される多数の溶解された固体（ポリマー等）は、膜及び活性層が親水性組成物から作られるので、特徴として親水性が好ましく、そして主として疎水性の溶解固体の溶液の適用は活性層の特性に悪影響を与えることが予測される。しかしながら、小さい細孔領域を製造するために使用される組成物はそれにもかかわらず硬化された後には好ましくは疎水性であ

る。

【0053】シランー及びフルオリンー基材組成物等の疎水性組成物で処理された炭素繊維及び／又は粉末等の疎水性充填材を小さい細孔領域を製造するために使用される組成物に使用することができ、これにより組成物にある疎水特性を与え、その細孔の湿潤性に影響を与え、同時に凝固した組成物の細孔度及び平均細孔サイズを増加させる。ある場合には、組成物中の炭素繊維又は粉末対他の組成物の重量比は好ましくは少なくとも1:1、より好ましくは少なくとも3:1であり、しかし好ましくは10:1以下、より好ましくは5:1以下、そして最も好ましくは3:1である。もし小さい細孔領域がグラファイト紙等の大きい細孔物質に組成物を適用することによって製造されるならば、グラファイト紙の比較的微細な細孔構造は組成物が適用されるグラファイト紙の側面に最も近い組成物中に大部分の充填剤を維持するであろう。別法として、組成物はポリテトラフルオロエチレンラテックス等の最初の適用時には親水性であるが硬化後に疎水性であるものでもよい。もし小さい細孔領域が疎水性組成物を大きい細孔物質に適用することにより製造されるならば、DuPont社から入手し得るZonyl™ 7040、パーフルオロアルキルアクリル酸コポリマー、等の高疎水性物質の薄いコーティングをMEAに通している小さい細孔領域の側面に適用することができ、その疎水性をさらに増加する。高疎水性物質の他の例は3M社から入手し得るFluorad™ FC722及びFC724を包含する。

【0054】本発明の第4及び第5の観点のMEAは例えば米国特許第5,211,984号明細書に記載される膜に直接に触媒インク（触媒の懸濁又は分散液）を適用することによって好ましくは製造される。もし触媒が多孔質炭素物質に適用されるべきであるならば、小さい細孔領域を製造するために用いられる組成物は、浸透した多孔質炭素物質が中間体層並びに触媒用の支持層として使用され得るように、好ましくは最初に、次いで触媒インクによって適用され得る。しかしながら、この方法、並びに中間体層用のセパレートフィルムの製造に必要である任意の方法は、そのようなフィルム及び触媒含有構造が典型的には燃料電池を組み立てるために膜電極アセンブリの膜部分に積層されなければならないので、あまり好ましくはない。熱及び／又は加圧力が中間体層に適用される、そのような積層方法は中間体層の細孔構造を変化させ且つこわすかも知れない。

【0055】さらに、中間体層の組成物は燃料電池が所定の電流密度で操作される最大電圧を最大限に活用するために計画し得る。より高い電流密度でのより高い電圧は小さい細孔領域がより低い電流密度のときよりも疎水性であることを必要とする。

【0056】例えば、低電流下で高電圧が所望されるならば、（5:1等の）より高い炭素ポリマー比が小さい

細孔領域の製造、特に比較的低い細孔度をもつグラファイト紙に適されるときに使用されることが好ましい。同様に、もし高電流密度下で高電圧が所望されるならば、(3:1等の)炭素/ポリマー比が比較的高い細孔度をもつグラファイト紙に適用されるときに特に好ましい。

【0057】小さい細孔領域は好ましくは(中間体層に垂直な方向で測定されるとき)1ミクロン~150ミクロンの範囲の厚さをもち、そして所望の細孔度及び細孔サイズ特性をもつ。より好ましくは、MEAに隣接する該領域の部分は該領域を通して水蒸気の移動を可能にするために十分に多孔性である。この部分の細孔度は好ましくは少なくとも10%である。小さい細孔領域の平均細孔サイズは好ましくは少なくとも0.1ミクロン、より好ましくは少なくとも1ミクロンであるが、好ましくは10ミクロン以下である。平均細孔サイズは水銀ポロジメトリー等によって任意の通常の方法によって測定し得る。該層の平均細孔サイズ分布を測定するために使用される装置は(Micrometrics, Norcross, GAから入手し得る)シリカ/アルミナ口径測定基準を使用して口径測定し得る。

【0058】本明細書で使用される用語「平均細孔サイズ」は物質の開孔容量の半分が直径に関して平均細孔サイズより大きい細孔範囲に含まれ、そして半分が平均細孔サイズと等しいか又は小さい細孔範囲に含まれることを意味する。小さい細孔領域の細孔度は好ましくは少なくとも10%である。伝導性充填物及び非伝導性不活性又は一時的充填物は所望の細孔構造を達成するために組成物に組み入れられ得る。ドーパされたポリアニリン又はポリピロール等の本質的に伝導性ポリマーはその伝導性を増加するために該組成物を製造するために使用し得る。小さい細孔領域の細孔構造はポリマーの選択又はオリゴマー組成物の使用によってある程度まで制御し得る。

【0059】小さい細孔領域は好ましくは少なくとも2ミル、より好ましくは少なくとも6ミルをもつが、好ましくは50ミル以下である。この領域の細孔度は好ましくは少なくとも82%、より好ましくは85%そして最も好ましくは少なくとも87.5%である。小さい細孔領域の平均細孔サイズは好ましくは少なくとも30ミクロンである。上記の細孔度及び細孔サイズは、製造方法に関係なく、MEAに最も近い中間体層の側面からの少なくとも最高の1ミクロンのその深さ及び中間体層の反対側から少なくとも最高の50ミクロンのその深さについて小さい細孔領域の特徴を表わす。

【0060】大きい細孔領域として使用される適当な多孔性炭素物質の例は炭素の少なくとも20%からなるカーボン紙、グラファイト紙、カーボンフェルト、又は他の炭素基材組成物を包含する。所望されるときには、多孔質炭素物質はその疎水性を増加させるためにパーフルオロシラン又はフッ素で処理され、又はその親水性を増

加させるために酸化、スルホン化又は親水性物質で被覆され得る。もし多孔質炭素物質が両者として使用されるならば、流れフィールド及び大きい細孔物質は反応成分ガスに導入される圧力降下を低めるためにチャンネルカットをその中に互いに入り込ませていることができる。中間体層の伝導度は好ましくは少なくとも0.01ジーメンズ(S/cm)、より好ましくは少なくとも0.1 S/cmそして最も好ましくは少なくとも10 S/cmである。該層の伝導度は炭素繊維又は粒子等の伝導性充填物の添加によって、又は伝導性塩又はポリマーの組合せによって増加し得る。

【0061】本明細書で使用される用語「触媒的に活性な粒子」は燃料電池の圧力及び温度条件下で酸素の電ロトリダクション又は水素又はメタノールの電ロオキシデーション用の触媒である金属又は化合物の粒子を意味する。有用なそのような粒子の例はプラチナ、ルテニウム、金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、これらの電導性及び還元酸化物、及びこれらの物質の合金、各々の組合せ又は他の遷移金属との組合せのいずれかを包含する。所望により粒子はカーボンブラック等の適当な物質上に支持され得る。好ましくは炭素上に支持されたプラチナ粒子であり、好ましくはプラチナの10重量%~30重量%を包含する。触媒的に活性な粒子(支持されていない基準で)のサイズは好ましくは少なくとも10Å、より好ましくは少なくとも20Åであるが、好ましくは500Å以下、より好ましくは200Å以下である。これらの粒子は、これらが使用される電気化学装置の操作条件下で最適な触媒作用を提供するために十分な量で好ましくは使用される。しかしながら、バインダーの量に比べて、該粒子は、その担体を含む触媒粒子の重量を基準にして、少なくとも2:1しかし好ましくは5:1以下の成分(a):成分(b)の重量比を与えるために十分な量でインク中に存在することが好ましい。

【0062】適当な有機化合物は少なくとも18のpKa(化合物及び水の間の反応のための平衡定数、K、の(基準10に対する)負の対数)及び0.66以下の塩基性パラメーター、 β 、をもつ。好ましくはこのpKaは少なくとも25、好ましくは β は0.48以下そしてより好ましくは0.40以下である。

【0063】多数の有機化合物についての塩基性パラメーター並びにその決定のための参考方法はKamlet他の「Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvochromatic Parameters, n^* , α , and β , and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvato-chromic Equation」J. Org. Chem. V

01. 48, pp 2877-2887 (1983) に記載されている。

【0064】好ましくは、化合物は活性層の性能をそのような分解なしに100℃～250℃の範囲の温度で揮発し得る。該層から除去されない有機化合物(成分(b))は該層の電気抵抗を増大させ、そしてMEAの性能を弱めるので、比較的低い揮発温度がまた好ましい。この特性は、バインダーが任意残留有機化合物の分解をさらに促進するために触媒として作用するので、バインダーがそのプロトン形態で使用されるときに特に重量である。しかしながら、バインダーのプロトン形態の使用は、インク組成物中に存在する第4級アンモニウムカチオンが除去することが困難でありそして燃料電池又は燃料電池スタックが最初に開始されるときに長いブレイクイン時間を得るので、利点をもつ。好ましい溶媒の沸点は、インクの硬化直後にインク中に存在し得る水又は低沸点溶媒(典型的にはそのような成分を含有する商業的に入手し得るバインダーによってインク中に導入される)が最初に除去されるように100℃以上である。

【0065】成分(b)として使用する適当な有機化合物の例はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、エチレンカルバメート、プロピレンカルバメート、及びブチレンカルバメート、アセトン、アセトニトリル、ジフルオロベンゼン及びスルホランを包含し、そして最も好ましくはプロピレンカーボネートである。有機化合物は組成物の重量を基準にして、少なくとも10%、より好ましくは少なくとも20%そして最も好ましくは少なくとも30%、しかし好ましくは90%以下の量で好ましくは存在する。

【0066】本発明の組成物の製造で使用する適当な高分子バインダーは(燃料電池の操作条件下で)少なくとも $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、より好ましくは少なくとも 10^{-1} S/cm のイオン伝導度をもつ任意のポリマー又はオリゴマー、又は酸又は塩と反応してイオン伝導度をもつオリゴマー又はポリマーを生ずる電解槽を包含する。もしバインダーがペンダントイオン基をもつならば、バインダーは好ましくは少なくとも600、より好ましくは700そして好ましくは1200以下、より好ましくは950以下の当量重量をもつ。該バインダーの当量重量は、1分子に対するペンダントイオン基の数に基づきそして米国特許第4,940,525明細書に説明されている如く、塩基による滴定のような適当な技術によって決定できる。適当なバインダーの例はパーフッ素化ポリマー及びポリテトラフルオロエチレンポリマー、及び(DuPont社から入手し得る)ペンダントスルホン酸基をもつポリテトラフルオロエチレンポリマーを包含する。バインダーは好ましくは組成物の重量を基準にして少なくとも0.5%、しかし好ましくは5%以下の量で存在する。本発明の1つの利点はイオノマーがオリゴ

マー又はポリマーのプロトン形態又は塩形態のような任意のイオン形態で使用し得ることにある。塩形態の例は第4級アンモニウム、ナトリウム、リチウム及びカリウムを包含する。

【0067】MEAは任意の方法で製造され、本発明の第2の観点を包含する。好ましくはMEAは、例えば米国特許第5,211,984号明細書に記載されている如く、固体ポリマー電解質に1つ以上の触媒インクの層(本発明の組成物)を直接適用することによって製造される。本明細書で使用する用語「固体ポリマー電解質」は燃料電池又は電解質電池の操作条件下で少なくとも $1 \times 10^{-3} \text{ ジーメンズ/センチ (S/cm)}$ の伝導度をもつ固体ポリマー又は塩又は塩基と反応してそのような伝導度をもつ膜を生ずる固体ポリマーからなる膜を意味する。好ましくは固体ポリマー電解質はスルホン化フルオロポリマーからなる。他の1つの方法はポリテトラフルオロエチレン被覆基質等の遊離(リリース)物質に触媒インクの1つ以上の層を適用し、インクを硬化させ、次いで硬化物質を膜に積層することからなる。第3の方法はカーボン紙又はグラファイト紙等の多孔質の炭素物質のシートの片方の側面に触媒インクの1つ以上の層を適用し、次いでインクが適用された該物質の側面を膜に隣接して配置することからなる。もしインクが膜に最も近く置かれる前に硬化されるならば、そのときインクは膜に積層され両者間の良好な接触を確実にする。

【0068】インクは、成分(b)並びにインク中に含有される他の揮発性有機溶媒の少なくとも95%を減圧下高温で任意に加熱すること等によって除去する適当な方法を使用して硬化し得る。好ましくは、インクは成分(b)が揮発する温度であるが沸点以下の温度で加熱される。もし1つ以上のインクが用いられてMEAの活性層が作られるならば、該インクは好ましくはバインダーとしてペンダントスルホン酸基をもつポリテトラフルオロエチレンポリマーを含有し、そして膜に最も近いインクの層は膜に隣接するインク層のバインダーの当量重量と少なくとも50異なる当量重量をもつ。さらに、最も低い当量重量バインダーをもつ層は好ましくは固体ポリマー電解質に隣接して配置される。

【0069】好ましくはインクは成分(b)の少なくとも90%、より好ましくは少なくとも99.9%を除去するために十分な条件下で加熱される。インクは、それが乾燥及びプロトン化されたときに少なくとも $1 \mu\text{m}$ 、より好ましくは少なくとも $5 \mu\text{m}$ そして最も好ましくは少なくとも $10 \mu\text{m}$ 、そして好ましくは $30 \mu\text{m}$ 以下の厚さをもつ組成物の層を提供するために十分な量で適用される。該層の多孔度は好ましくは少なくとも30%、より好ましくは少なくとも50%であり、しかし好ましくは90%以下、より好ましくは60%以下である。該層の平均細孔サイズは好ましくは少なくとも $0.01 \mu\text{m}$ 、より好ましくは少なくとも $0.03 \mu\text{m}$ であり、し

かし好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、そして最も好ましくは $0.1\mu\text{m}$ である。

【0070】

【実施例】次の例は本発明を説明するためのものであり、いかなる意味においても本発明を限定するものと解釈されるべきではない。別段の指示がないかぎり、全ての部及びパーセントは重量を基準にする。

【0071】例1

膜及び電極構造物を下記の如く製造した。800の当量重量、乾燥したとき2.4ミル($60\mu\text{m}$)及び十分に水和したとき5ミル($127\mu\text{m}$)の厚さをもつパーフルオロスルホン酸イオノマー(The Dow Chemical CompanyからXUS13204.20として入手)から作られたイオン交換膜を得、次いで11cm平方のシートにカットし、そしてNaOHバスに入れて該シートを Na^+ の形に転換した。電極インクを(50:50容量パーセントのエタノール/水の溶液中の)上記イオノマーの5.79重量%溶液の1.08g、炭素上の20重量%プラチナの0.1875g(E-TEK(Natick, MA)から入手)及びエタノール中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAOH、可塑剤)の1M溶液の0.114g、及びプロピレンカーボネート(分散助剤)の0.6gを混合して作った。プロピレンカーボネートの追加量1.2gを次いで該混合物に加えた。

【0072】触媒インクを、 110°C のオーブン中で乾燥させ且つ予め重量測定した純粋な 9cm^2 のポリテトラフルオロエチレン塗被ファイバークラスブランク(CHR Industries, New Haven, CT)上に塗布した。該ブランクを触媒インクで2回塗布し、それを第2層の適用前に完全に乾燥させた。Pt負荷(ローディング)は負極で $0.14\text{mg}/\text{cm}^2$ 及び正極で $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。MEAを

真空テーブル上で乾燥させたイオノマー膜の両側に塗被ブランクを一直線に並べることによって形成した。該ブランク及び該膜をこれらを支持するためにステンレスチールの2つの断片の間に置き、同時にこれらをプレス中に置いた。該アセンブリを 195°C でプレス中に置き且つ該ブランクを $100\text{bond}/\text{cm}^2$ の圧力で5分間プレス加工した。該プレス加工したパッケージを開口する前に室温に冷却した。該ブランクを触媒的に活性な粒子を含有する膜の表面に付着したフィルムを残す層からはがした。正極の流れフィールドは90%の多孔度及び24ミルの厚さをもつカーボン紙(Spectracorp(Lawrence, MA)からSpectracarbTMとして入手)であった。該カーボン紙の湿潤度は0.006Mの硫酸銀、0.2Mの過硫酸ナトリウム及び0.5の硫酸からなる媒質の 60°C の温度での1時間の酸化によって増加した。この方法で酸化した該カーボン紙の3インチ平方のサンプルは、3/16インチの深さの水を含有するパン中に10秒間垂直に置かれたとき、炭素の1グラムに対して2.7gの水を吸収した。負極の流れフィールドは79%の多孔度及び14ミルの厚さをもつカーボン紙であった。

【0073】膜電極アセンブリ及び多孔質流れフィールドをFuel Cell Technologies, Inc.(Santa Fe, NM)によって作られた試験用燃料電池で試験した。MEA及び流れフィールドは単一ガス放出チャンネル及び単一出口チャンネルを各それらもつ2つの固体グラファイトブロックの間に配置した。該電池をFuel Cell Technologies, Inc.によって作られた単一電池試験スタンド上に置いた。流れフィールドの性能は表1に記載された流れ条件下で図4及び5に説明される。表1に別段の指示がなければ酸化剤ガスとして空気をを用いた。

【0074】

【表1】

例 #	酸化剤加湿器温度 ($^\circ\text{C}$)	入口圧力 (psig)	出口圧力 (psig)	圧 力 降 (psi)	$2\text{A}/\text{cm}^2$ での酸化剤 量論量
1	85	32.7	31.0	1.7	1.0
2a	90	32.9	31.0	1.9	1.0
2b	90	31.9	30.0	1.9	1.5
2c	90	32.9	30.0	2.9	2.0
2d	90	33.0	31.5	1.5	2.4*
3	85	32.3	31.0	1.3	1.0

* 酸化剤としての酸素

【0075】例2

電極インクをNafionTM(スルホン酸基をもつ1100当量容量ポリテトラフルオロエチレン、DuPont社から入手)の5%溶液の1g、プラチナの20重量%を含有する炭素支持プラチナの0.130g及びメタ

ノール中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAOH)の1M溶液の0.076g、及びプロピレンカーボネート(分散助剤)を混合して作ったことを除き例1に記載した方法を使用してMEA/電極構造を作った。燃料電池を組み立て且つ例1に記載した方法に

従って試験した。流れフィールドの性能は表1に記載した流れ条件下で図3、4及び5に説明される。例2aのカーブの注意深い試験は、カーブに明らかな質量移動限界 (mass transport limitation) が流れフィールド中の液体の存在によって引き起こされるのではなく、むしろ燃料電池に供給される空気中の全酸素の消費によって引き起こされることを示唆している。制限電流は空気量論量 (air stoichiometry) が $2A/cm^2$ で1×であるとき丁度 $2A/cm^2$ 下であった。該カーブは燃料電池が1よりもわずかに多い空気量論量によって $2A/cm^2$ で操作される得ることを示す。この燃料電池が電力発生システムの部品としてマルチセル スタックに組み込まれたとき、その低い化学量論量で操作するための能力はガス与圧サブシステムのコストを最小にすることを助ける。流れ速度のさらなる増加 (例2b、2c) は該カーブを平に延ばした。これは性能が電池抵抗によってほとんど完全に制限されそしてさらに質量移動限界の不在を確認したことを示唆している。ガス供給として純粋な酸素を用いて得られた性能カーブは図3の例2dとして示される。

【0076】例3

MEA/電極構造物を、例1及び2に記載された2つの電極が別個に作られたことを除き、例1に記載された方法を使用して作った。例2のインクを膜の正極側で使用されるファイバークラスブランク上に塗布し、完全に乾燥させ、次いで例1に記載のインクを適用した。例1に記載したインクを膜の負極で使用されるファイバークラスブランクに適用した。プラチナ装荷は膜の負極側上で $0.14mg/cm^2$ であり且つ膜の正極側上で $0.25mg/cm^2$ であった。燃料電池を組み立て且つ例1に記載した如く試験した。燃料電池の性能を表1に記載した流れ条件下で図4及び5に説明する。

【0077】例4

膜/電極アセンブリを下記の如く作った。800の当量重量 (EW)、乾燥したとき2.4ミル及び十分に水化したとき5ミルの厚さをもつパーフルオロスルホン酸イオノマーから作られたイオン交換膜を得、次いで11cm平方のシートにカットし、そしてNaOHバス中に入れて該シートを Na^+ の形に転換した。電極インクを (50:50容量%のエタノール/水の溶液中の) 770の当量重量 (EW) をもつパーフルオロスルホン酸イオノマーの3.7重量%溶液の2.03g、炭素上の20重量%プラチナの0.1875g (E-TEK, Natick, MAから入手)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH) の0.105g及びグリセンの0.6gを混合して作った。混合物を攪拌棒で一晩又は混合物が均等に分散されるまで攪拌した。1.2gのグリセリンの追加量を混合物に加えた。

【0078】触媒インクを、110℃のオーブン中で乾

燥させ且つ予め重量測定した純粋な $9cm^2$ のポリテトラフルオロエチレン塗被ファイバークラスブランク (CHR Industries, New Haven, CT) 上に塗布した。該ブランクを触媒インクで2回以上塗布し、それを第2層及び3層の適用前に完全に乾燥させた。MEAを真空テーブル上で乾燥させたイオノマー膜の両側に塗被ブランクを一直線に並べることによって形成した。ブランク及び膜を195℃でプレス中に置き且つブランクを100ポンド/ cm^2 の圧力で5分間プレス加工した。該プレス加工したパッケージを開口する前に室温に冷却した。該ブランクを膜の表面に付着したフィルムを残す触媒層からはがした。プラチナ装荷及び触媒層の厚さは膜の負極側で $0.14mg/cm^2$ 及び $5\mu m$ であり、膜の正極側で $0.25mg/cm^2$ 及び $8\mu m$ であった。

【0079】炭素粒子及びポリテトラフルオロエチレン粒子の混合物で含浸させたグラファイトクロス (E-T EK, Inc., Natick, MAからELATとして入手) の別個の (MEA及び流れフィールド間の) 中間体層を電池アセンブリの両活性層の最も近くに配置し、ポリテトラフルオロエチレンフィルムガスケツト及び電池加圧によってその中に定着させた。得られたアセンブリをFuel Cell Technologies, Inc. (Santa Fe, NM) 製の試験用燃料電池で試験した。流れフィールドを機械加工した耐火チャンネルをもつ固体グラファイトブロックで構成した。

【0080】電池をFuel Cell Technologies, Inc. (Santa Fe, NM) 製の単一電池試験スタンド上に置いた。負極 (H_2) 及び正極 (空気) の流れは固定的に且つ電流密度によって変化しないように保持された。所定の試験のために流れ速度を電流密度を特定することによって決定した。例えば、もし負極の H_2 の流れ速度が $1.0Amps/cm^2$ (A/cm^2) で2×量論量であるならば、そのとき流れ速度位は $1A/cm^2$ の電流密度を維持するために要求される速度の2倍であった。従って、電池が $0.5A/cm^2$ で操作されるとき、この同じ流れは電流密度を維持するために要求される流れの4倍であった。外部加湿器が負極について100℃及び正極について85℃にセットされたにもかかわらず、電池温度は80℃であった。電池の性能は図7に示す。 H_2 の負極流れ速度は $1.0A/cm^2$ で2×量論量であり、且つ空気の正極流れ速度は $1.0A/cm^2$ で3×量論量であった。

【0081】例5

膜及び電極構造物を下記の如く作った (MEA1)。800の当量重量、乾燥したとき2.4ミル ($60\mu m$) 及び十分に水化したとき5ミル ($127\mu m$) の厚さをもつパーフルオロスルホン酸イオノマー (The Dow Chemical CompanyからXUS13204.20として入手) から作られたイオン交換膜を

得、次いでそれを11cm平方のシートにカットし、そしてNaOHバス中に入れて該シートをNa⁺の形に転換した。

【0082】電極インクを(50:50容量パーセントのエタノール/水の溶液中の)上記イオノマーの5.79重量%溶液の1.08g、炭素上の20重量%プラチナの0.1875g(E-TEK(Natick, MA)から入手)及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAOH、可塑剤)の1M溶液の0.114g、及びプロピレンカーボネート(分散助剤)の0.6gを混合して作った。プロピレンカーボネートの追加量1.2gを次いで該混合物に加えた。

【0083】触媒インクを、110℃のオーブン中で乾燥させ且つ予め重量測定した純粋な9cm²のポリテトラフルオロエチレン塗被ファイバークラスブランク(CHR Industries, New Haven, CT)上に塗布した。該ブランクを触媒インクで2回塗布し、それを第2層の適用前に完全に乾燥させた。Pt装荷(ローディング)は負極で0.14mg/cm²及び正極で0.25mg/cm²であった。MEAを真空テーブル上で乾燥させたイオノマー膜の両側に塗被ブランクを一直線に並べることによって形成した。該ブランク及び該膜をこれらを支持するためにステンレススチールの2つの断片の間に置き、同時にこれらをプレス中に置いた。該アセンブリを195℃でプレス中に置き且つブランクを100ポンド/cm²の圧力で5分間プレス加工した。該プレス加工したパッケージを開口する前に室温に冷却した。該ブランクを膜の表面に付着したフィルムを残す触媒層からはがした。

【0084】他のMEAサンプル(MEA2)をイオノマー膜の表面に直接に触媒インクを適用することによって作った。移動したインクの量はインク適用前及び後にボトル及びブラシの重量を量ることによって決定した。もう一度インクを複重塗布で適用したが、この場合連続塗布をインクが適用の間に完全に乾燥されることなしに適用した。膜を加熱真空マニホールドプレートの頂部に微細な焼結ステンレススチールフリットをもつ真空テーブル上に置いた。真空テーブルをインクが適用されるとき45℃及び60℃の間で操作した。膜の第2の側面を同様な方法で塗布した。この構造物をMEA1について記載されている如くプレス加工した。両サンプルの膜及びイオノマーを通常の硫酸中で0.5時間還流加熱することによってプロトン形に転換した。該MEAを再び真空テーブル上で乾燥させ且つ使用するまで乾燥雰囲気下に貯蔵した。

【0085】中間体層(IL1)を次の通り作った。インクを、VulcanTM XC-72炭素の3g、米国特許第5,037,917号明細書に記載された如く製造され且つ4,000~8,000の範囲の平均分子量をもつポリマーを製造するためにメシチレン中でB-ス

テージされたパーフルオロシクロブタンポリマー(ポリ(1,1,2-トリス(4-トリフルオロビニルオキシフェニル)エタン、及びメシチレン)の31gから作った。該インクを87%の多孔度及び50ミクロンの平均細孔サイズをもつ0.25g/cm³-8ミル厚さの未処理グラファイト紙(Spectracorp, Lawrence, MA社製)に2回の適用を行い2mg/cm²ポリマー及び炭素の装荷を得た。このインクは適用の間に完全な乾燥を必要としなかった。溶媒を蒸発させて且つ1時間真空下で200℃で完全に硬化させた。C/ポリマー層を電池アセンブリ中の活性層の最も近くに置き、且つポリテトラフルオロエチレン塗被ガasket及び電池加圧によって定着させた。

【0086】他の中間体層/MEAサンプル(IL2)を下記の方法によって作った。コーティングインクを、Vulcan XC-72R炭素粉末を2重量%の分散剤(Triton X-100, DuPont)と混合し一晚攪拌した20%固体溶液を作り調製した。次いで、6重量%固体に希釈されたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ラテックス(DuPontから入手)を十分な量で添加して3:1の炭素/PTFE重量比を得た後1~2分間おだやかに混合した。インクを未処理のグラファイト紙(9ミル厚さ、0.25g/cm³密度、87%密度及び50ミクロン平均細孔サイズ、Spectracorpから入手)に#40マイアーロード(Meyer Rod)及び空気乾燥を用いて適用した。該サンプルを6時間340℃の不活性雰囲気中で処理し該サンプルを疎水性にするために該PTFEを焼結させた。この方法はまた2mg/cm²(カーボン及びPTFE固体)のコーティング重量を与えた。

【0087】膜電極アセンブリをFuel Cell Technologies, Inc.(Santa Fe, NM)製の試験用燃料電池で試験した。流れフィールドを機械加工した耐火チャンネルをもつ固体グラファイトブロックから構成した。該MEAを両側面に中間体層をもつ電池に配置した。該電池をFuel Cell Technologies, Inc.製の単一電池試験用スタンド上に置いた。負極(H₂)及び正極(空気又はO₂)の流れを固定し且つ電流密度によって変化しないように維持した。所定の試験に用いる流れ速度を電流密度及びその電流密度用の量論量倍数を特定することによって決定した。例えば、空気の正極の流れ速度は1.0A/cm²で2×量論量として特定化し得る。この場合流れ速度は1A/cm²の電流密度を維持する速度の2倍であった。従って、該電池を0.5A/cm²で操作する場合、この同じ流れは電流密度を維持するために必要な流れの4倍であった。負極及び正極の圧力は30及び40psiに各々保持された。外部加湿器は負極について100℃及び正極について85℃にセットされたにもかかわらず80℃であった。電池は12時間

の間0.5Vに予め調整した。図9は上記方法で作られたMEA1及びIL1を含有する燃料電池の性能を説明する。数値は燃料として空気を用いる燃料電池の性能が酸素の性能に接近することを示している。水素の流れ速度は空気又は酸素の流れと同じ量論量であり、そして負極及び正極上のガス圧は各々30psig及び40psigであった。図10は全カーブにわたっての、30psigの水素圧、1.0Amp/cm²での2×の流れ速度、及び40psigの空気圧、1.0A/cm²での3×の流れ速度でのこの同一燃料電池の性能を示す。図11は上記方法で作られたMEA1及びIL2を含有する燃料電池の図10で示された例で用いられた同じ流れ条件下での操作を説明する。

【0088】例6

MEAを例6 (MEA1) に記載した如く作った。小さい細孔領域を作るために用いるインクを、それが東レ (東京、日本) から得られる84.5%多孔度、9.0ミル (225μm) 厚さのグラファイト紙に適用されたことを除き、例5 (IL1) に記載の如く作った。大きい細孔のグラファイト紙が一単電池試験スタンドで中間体層及び流れフィールドの両部分として機能した。該グラファイトの外側端を不活性物質で充填して反応剤ガスの漏れ出ることを防止した。これらの単一電池試験では、反応剤ガスを、流れが活性触媒層の平面に平行方向のグラファイト紙の平面に発生するような方法でグラファイト紙の表面に適用した。該ガスを、単一放出及び出口チャンネルをもつ熱分解グラファイトブロックによって多孔質グラファイト紙 (POCO Graphite Decatur, TXから入手) に放出した。図12は全カーブをとおして20psig水素及び30psig空気圧下での2.0A/cm²の2つの量論量での水素及び空気の流れの、上記記載のMEA (例11) の性能を説明する。

【0089】例7

MEAを例6 (MEA1) に記載した方法で作った。小さい細孔層の製造に用いたグラファイト繊維及び炭素粉末を、トリデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロオクチル-1-トリクロロシランの1重量%トルエン溶液中で3分間80℃で浸漬することによって予備処理してこれらを疎水性にした。該繊維及び粒子を次いで加剰量のトルエンですすぎ且つ室温で乾燥させた。グラファイト繊維を0.25"の長さにした。該繊維をグリセロール混合物中で10分間又は所望の長さ (1mm以下) が得られるまでクーリング結合機で混合した。該繊維を加剰の水ですすぎそして乾燥させた。小さい細孔の層を触媒層の頂部に第2のインクを塗布して形成した。該インクを0.05gの処理グラファイト繊維 (7μm直径、Fortafilから入手)、0.05gの炭素粉末 (Vulcan XC-72)、1.0gの5重量% NafionTM溶液、0.07gのTBAOH (メタノ

ール中の1モル溶液) 及び1.2gのプロピレンカーボネートを混合して作った。

【0090】ここで適用される小さい細孔層をもつMEAを多孔質グラファイト流れフィールド (ほぼ90%の多孔度をもつ、0.2g/cm³、24ミル (600μm) 厚さのグラファイト紙、Spectracorpから入手) をもつ単一試験用電池に組み入れ、例6に記載した方法に従って試験した。図12は全カーブにわたって2.0A/cm²で2つの量論量の水素及び空気の流れ、20psig水素及び30psig空気の圧での上記記載のMEAの性能を説明する。

【0091】例8

膜/電極アセンブリを下記の通り作った。800の当量重量 (EW)、乾燥したとき2.4ミル及び十分に水和したとき5ミルの厚さをもつパーフルオロスルホン酸イオノマー (The Dow Chemical Companyから入手) から作られたイオン交換膜を得、次いで11cm平方のシートにカットし、そしてNaOHバス中に入れて該シートをNa⁺の形に転換した。電極インクを (50:50容量パーセントのエタノール/水の溶液中の) 上記イオノマーの5.79重量%溶液の1.08g、炭素上の20重量%プラチナの0.1875g (E-TEK (Natick, MA) から入手) 及びテトラブチルアンモニウムヒドロキシド (TBAOH、可塑剤) の0.114g、及びプロピレンカーボネートの0.6gを混合して作った。混合物を攪拌棒で一晩又は混合物が均等に分散されるまで攪拌した。1.2gのプロピレンカーボネートの追加量を混合物に加えた。

【0092】触媒インクを、110℃のオープン中で乾燥させ且つ予め重量測定した純粋な9cm²のポリテトラフルオロエチレン塗被ファイバークラスブランク (CHR Industries, New Haven, CT) 上に塗布した。該ブランクを触媒インクで2回塗布し、それを第2層の適用前に完全に乾燥させた。MEAを真空テーブル上で乾燥させてあったイオノマー膜の両側に塗被ブランクを一直線に並べることによって形成した。該ブランク及び該膜をこれらを支持するために該ブランクを195℃でプレス中に置き且つブランクを100ポンド/cm²の圧力で5分間プレス加工した。該プレス加工したパッケージを開口する前に室温に冷却した。該ブランクを触媒的に活性な粒子を含有する膜の表面に付着したフィルムを残す層からはがした。プラチナ装荷及び触媒層の厚はそれぞれ膜の負極側で0.14mg/cm²及び10μm、膜の正極側で0.25mg/cm²及び17μmであった。

【0093】炭素粒子及びポリテトラフルオロエチレン粒子の混合物で含浸させたグラファイトクロス (E-TEK, Inc., Natick, MAからELATとして入手) の別個の (MEA及び流れフィールド間の) 中間

体層を電池アセンブリの両活性層の最も近くに配置し、ポリテトラフルオロエチレン塗被ガasket及び電池加圧によって定着させた。得たアセンブリをFuel Cell Technologies, Inc. (Santa Fe, NM) 製の試験用燃料電池で試験した。流れフィールドを機械加工した耐火チャンネルをもつ固体グラファイトブロックで構成した。

【0094】電池をFuel Cell Technologies, Inc. (Santa Fe, NM) 製の単一電池試験スタンド上に置いた。負極 (H_2) 及び正極 (空気) の流れは固定的に且つ電流密度によって変化しないように保持された。所定の試験のために流れ速度を電流密度を特定することによって決定した。例えば、もし負極の H_2 の流れ速度が 1.0 Amps/cm^2 で $2 \times$ 量論量 (A/cm^2) であるならば、そのとき流れ速度は $1 A/cm^2$ の電流密度を維持するために要求される速度の2倍であった。従って、電池が $0.5 A/cm^2$ で操作されているとき、この同じ流れは電流密度を維持するために要求される流れの4倍であった。負極及び正極の圧力はそれぞれ30及び40 psiに保持された。外部加湿器が負極について 100°C 及び正極について 85°C にセットされたにもかかわらず、電池温度は 80°C であった。電池は12時間 0.5 V 装荷に予め調整された。電池の性能は図13に示す。 H_2 の負極流れ速度は $1.0 A/cm^2$ で $2 \times$ 量論量であり、且つ空気の正極流れ速度は $1.0 A/cm^2$ で $3 \times$ 量論量であった。

【0095】例9

膜/電極アセンブリを、触媒インクにTBAOHを加えなかったことを除き、例8に記載の如く作った。膜の負極側及び正極側上のプラチナ装荷及び触媒層の厚さはそれぞれ 0.15 mg/cm^2 、 $10 \mu\text{m}$ 及び 0.25 mg/cm^2 、 $16 \mu\text{m}$ であった。

【0096】中間体層を次の通り作った。インクを、VulcanTM XC-72炭素の3g、米国特許第5,037,917号明細書に記載された如く製造され且つ4,000~8,000の範囲の平均分子量をもつポリマーを製造するためにメシチレン中でB-ステージされたパーフルオロシクロブタンポリマー (ポリ (1,1,2-トリス (4-トリフルオロビニルオキシフェニル) エタン)、及びメシチレンの31gから作った。該インクを87%の多孔度及び50ミクロンの平均細孔サイズをもつ 0.25 g/cm^3 、8ミル厚さの未処理グラファイト紙 (Spectracorp, Lawrence, MA社製) に2回の適用を行い 2 mg/cm^2 ポリマー及び炭素の装荷を得た。このインクは適用の間に完全な乾燥を必要としなかった。溶媒を蒸発させて且つ1時間真空下で 200°C で完全に硬化させた。C/ポリマー層を電池アセンブリ中の活性層に最も近くに置き、且つポリテトラフルオロエチレン被覆ガasket及び電

池加圧によって定着させた。MEA及び中間体を一緒に組み立て、例8に記載する如く、燃料電池中で試験した。電池を12時間あらかじめ調整したにもかかわらず、電池の最も高い性能はたった1時間以下で達成された。性能カーブを図14に示した。流れ速度は例8における速度と同じであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の第1の態様の燃料電池の膜電極アセンブリ及び流れフィールドの一例を示す。

【図2】図2は図1に示す膜電極アセンブリ及び流れフィールドを組み入れた連続的に配置した複数の燃料電池をもつ燃料セルスタックの製造に用いる繰り返し単位の配置構造を示す。

【図3】図3は例1、2及び3に示した燃料電池の効率を示す。

【図4】図4は例1、2及び3に示した燃料電池の効率を示す。

【図5】図5は例1、2及び3に示した燃料電池の効率を示す。

【図6】図6は膜の同じ側に位置した2つの活性層をもつ膜電極アセンブリを示す。

【図7】図7は例4記載の如くしてつくった膜電極アセンブリの効率を示す。

【図8】図8は多孔質層及びそれに隣接する流れフィールドをもつ膜電極アセンブリを示す。

【図9】図9は実施例に記載の如くにつくった多孔質層を組み入れた燃料電池の効率を示す。

【図10】図10は実施例に記載の如くにつくった多孔質層を組み入れた燃料電池の効率を示す。

【図11】図11は実施例に記載の如くにつくった多孔質層を組み入れた燃料電池の効率を示す。

【図12】図12は実施例に記載の如くにつくった多孔質層を組み入れた燃料電池の効率を示す。

【図13】図13は例9に記載の膜/電極アセンブリの効率を示す。

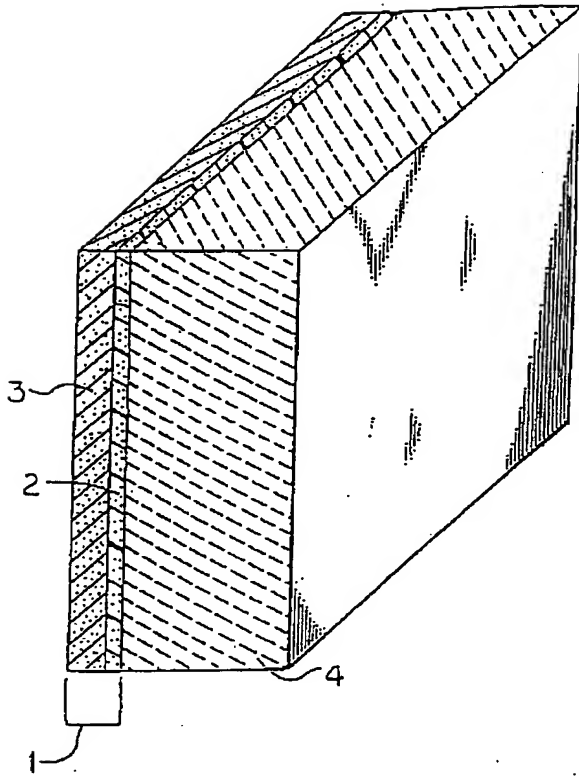
【図14】図14は例10に記載の膜/電極アセンブリの効率を示す。

【符号の説明】

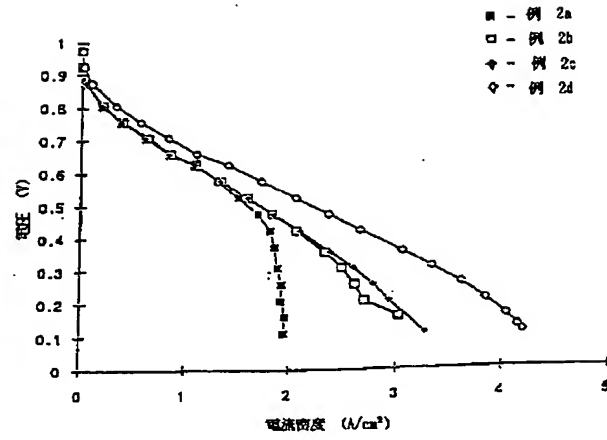
- 1 膜電極アセンブリ
- 2 固体ポリマー電解質又は膜
- 3 固体ポリマー電解質又は膜
- 4 流れフィールド
- 11 膜
- 12 活性層
- 13 活性層
- 14 活性層
- 15 活性層
- 16 伝導性多孔質物質の層
- 17 流れフィールド
- 18 平均細孔サイズが小さい層

19 平均細孔サイズが大きい層

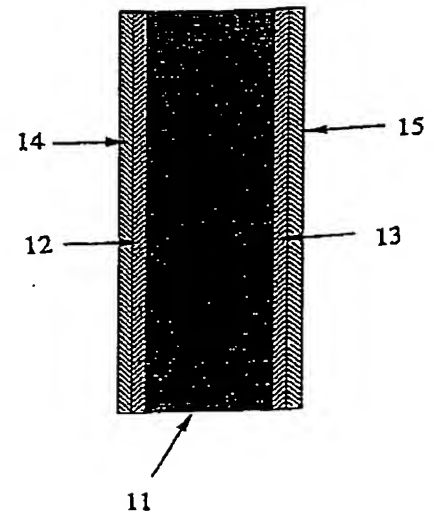
【図1】



【図3】



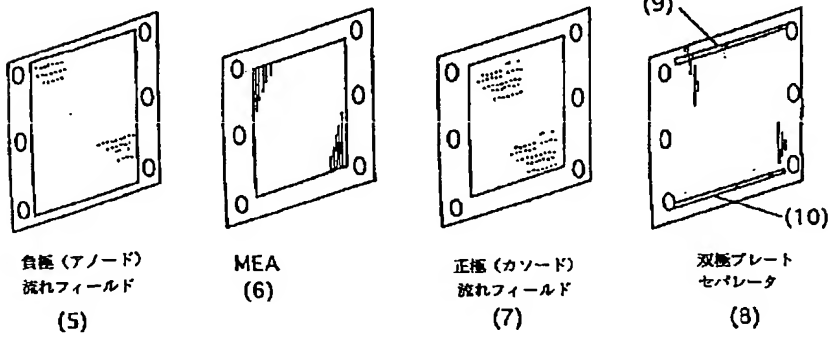
【図6】



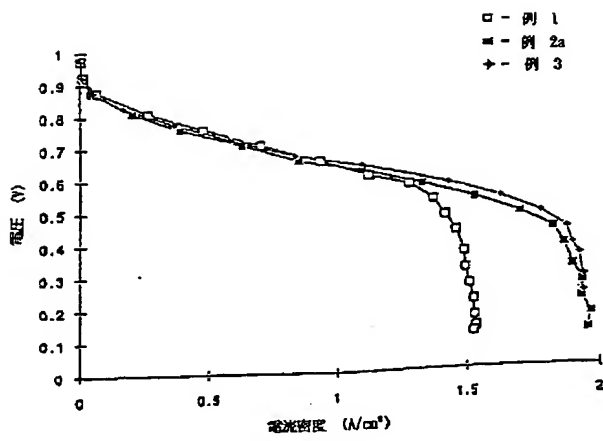
【図2】

多孔質流れフィールドに基づく積み重ねの概念

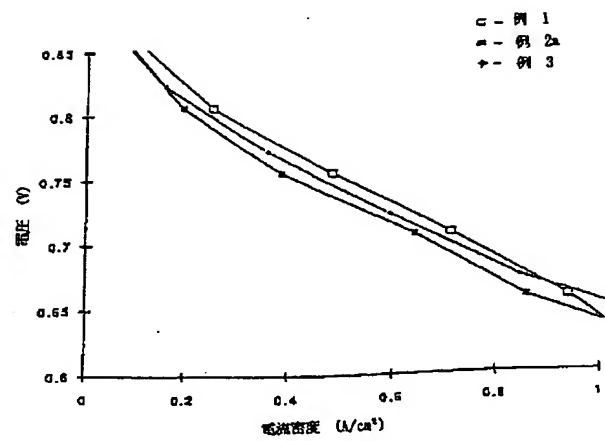
示された1回の繰り返し単位



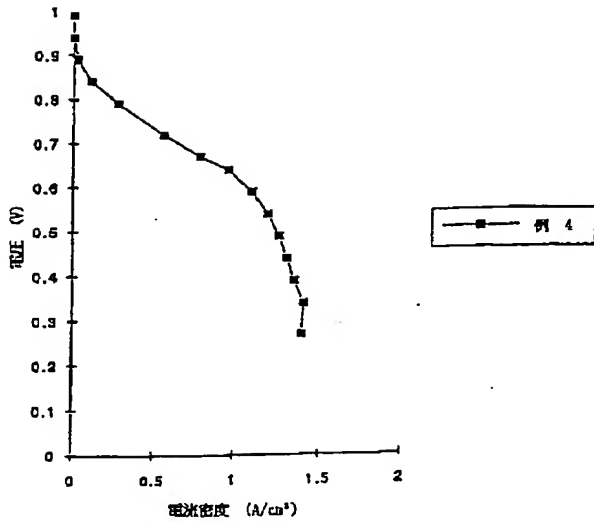
【図4】



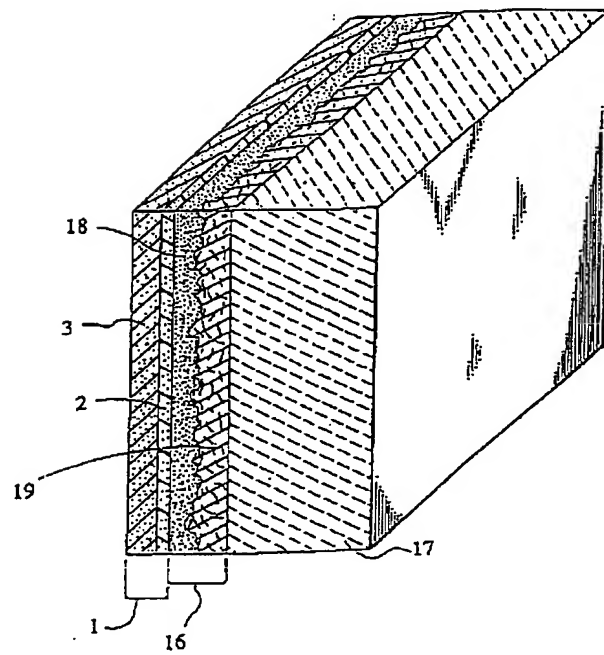
【図5】



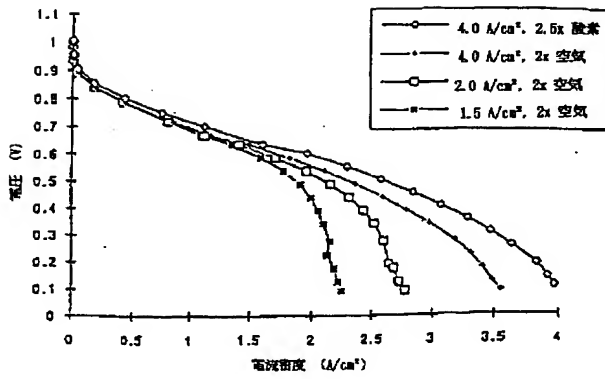
【図7】



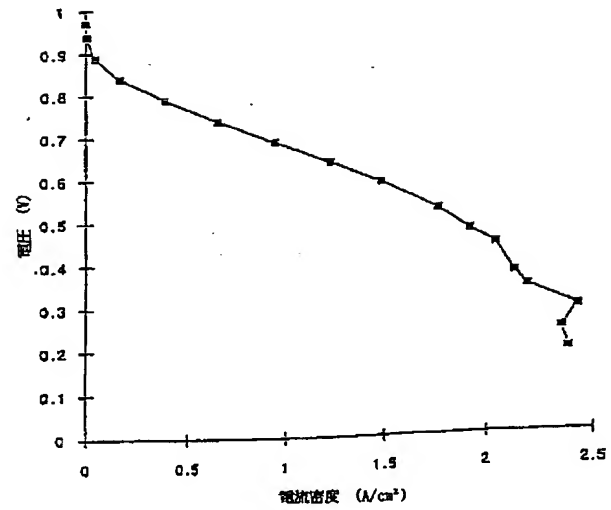
【図8】



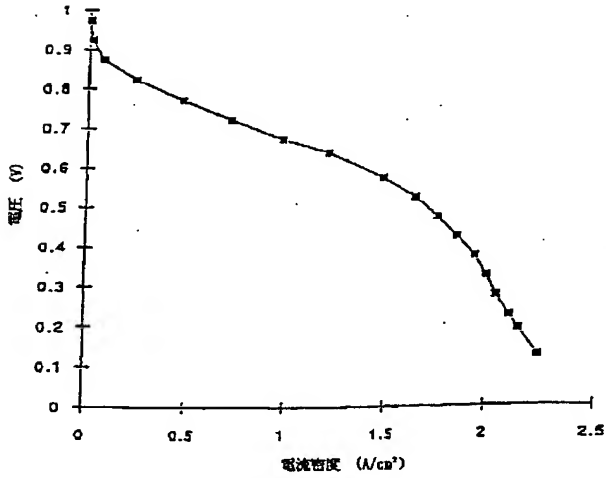
【图9】



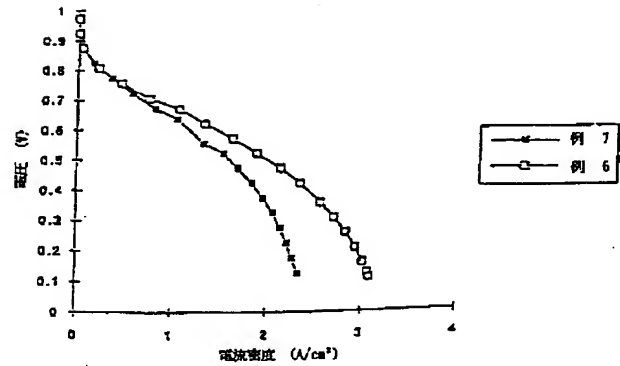
【图10】



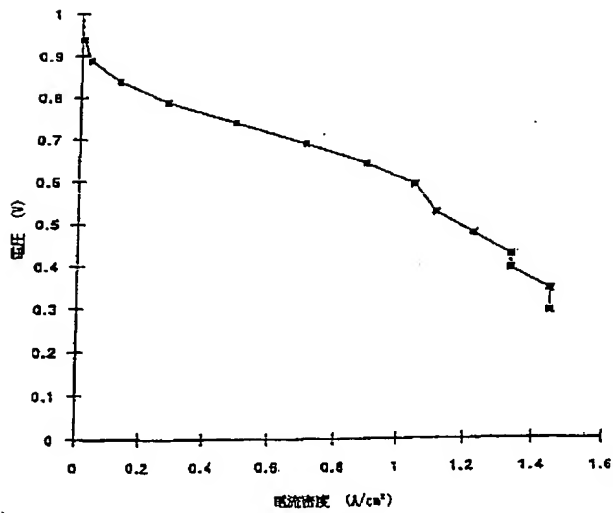
【图11】



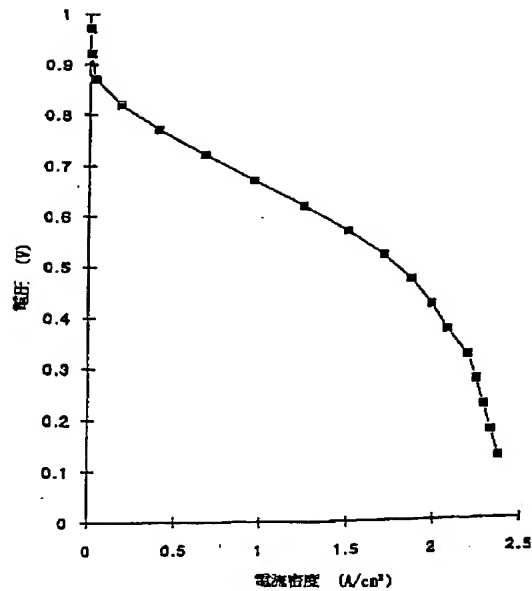
【图12】



【图13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 スーザン ジェイ バビネク
アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミド
ランド ウェスト パーク 1110
(72)発明者 カレイ エル スコーチチニ
アメリカ合衆国ミシガン州 48642 ミド
ランド ローンデール 3609
(72)発明者 ケイス アール プローマン
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レー
ク ジャクソン カージナル 116

(72)発明者 ステイブン ピー ウェブ
アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミド
ランド ウェスト スグネット ロード
2014
(72)発明者 チモシー ジェイ レーグ
アメリカ合衆国テキサス州 77566 レー
ク ジャクソン レーク ロード 110,
アパートメント 1128